

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭63-38232

⑤ Int. Cl.<sup>4</sup>

H 01 L 21/302

21/304

識別記号

庁内整理番号

D-8223-5F

N-8223-5F

D-7376-5F

④ 公開 昭和63年(1988)2月18日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全6頁)

⑭ 発明の名称 基板表面処理方法および装置

⑰ 特 願 昭61-181655

⑱ 出 願 昭61(1986)8月1日

⑲ 発 明 者 大 上 三 千 夫 茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内

⑲ 発 明 者 小 野 瀬 秀 勝 茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内

⑲ 発 明 者 鈴 木 誉 也 茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内

⑰ 出 願 人 株式会社日立製作所 東京都千代田区神田駿河台4丁目6番地

⑲ 代 理 人 弁理士 平木 道人

明 細 書

## 1. 発明の名称

基板表面処理方法および装置

## 2. 特許請求の範囲

(1) 多数の分子の集団であるクラスタをイオン化してクラスタイオンを生成し、前記クラスタイオンを加速して基板表面に衝突させ、基板表面をスパッタエッチングすることを特徴とする基板表面処理方法。

(2) クラスタイオンは単位電荷を有することを特徴とする前記特許請求の範囲第1項記載の基板表面処理方法。

(3) クラスタの生成は、高真空領域内に配置され、かつ周囲に冷却手段を有するガス圧力調節室に希ガスを導入し、前記ガス圧力調節室に設けられたガス噴射用ノズルから、前記冷却された希ガスを

高真空領域内に噴射させて行なわれることを特徴とする前記特許請求の範囲第1または第2項記載の基板表面処理方法。

(4) 真空槽と、クラスタ源となる気体を収容する気体収容手段と、前記気体収容手段を冷却する手段と、前記気体を真空槽内へ噴出させて前記気体のクラスタを生成させるように、前記気体収容手段に形成されたノズルと、前記クラスタに荷電粒子を衝突させてクラスタイオンを生成するクラスタのイオン化手段と、前記クラスタイオンを、前記真空槽内に装填された基板の表面に向けて加速衝突させる加速手段とを具備したことを特徴とする基板表面処理装置。

(5) 荷電粒子は電子であることを特徴とする前記特許請求の範囲第4項記載の基板表面処理装置。

(6) 前記気体収容手段を冷却する手段は、気体収容手段に接して配置された温度調節用気体容器と、前記温度調節用気体容器に接し、かつ前記気体収

容手段には及しないように配置された容器とよりなることを特許とする前記特許請求の範囲第4項または第5項記載の基板表面処理装置。

### 3. 発明の詳細な説明

#### (産業上の利用分野)

本発明は、基板、特に半導体基板の表面処理方法および装置に係り、さらに具体的にいえば、シリコンウェハなどの半導体基板の表面のクリーニングや微細なエッチングに好適な、常温気体のクラスティオンビームによる基板表面の処理方法および装置に関する。

#### (従来の技術)

従来より、Si 基板に Si を高真空中で真空蒸着する場合、エピタキシャル前に清浄表面を形成することが重要であることがわかっている。Si 基板表面には、通常の化学処理、洗浄をした状態

- 3 -

Journal of Applied Physics - 第48巻第3号, 1977年3月号, 第907 ~ 913頁)

さらに、上記のイオンビームスパッタ法では、生成した Ar<sup>+</sup> イオンが数 KeV のエネルギーを有しており、これによって、Ar<sup>+</sup> イオンは基板表面の原子のスパッタ(エッチング)に寄与するが、表面の原子をスパッタする以上の過剰なエネルギーを有しており、これが表面から内部に向かって拡散しながら伝達するので、結晶構造に乱れを生じさせるという問題がある。

#### (発明が解決しようとする問題点)

本発明の目的は、Si 基板などの表面温度を上げることなく、かつ Si 基板の内部にダメージを生じさせずに、Si 基板の表面の酸化物や炭素含有物(SiC)などの汚染物質を除去して清浄表面を得るための、基板表面処理方法および装置を提供することにある。

では、自然酸化物や炭素含有物などの汚染物質が存在している。

このため、エピタキシャルの成長前に清浄表面を形成することが必要とされており、そのためのいくつかの方法が提案されている。

これらの方法の中に、エピタキシャルの成長室に  $1 \times 10^{-4}$  Torr 程度の Ar ガスを満たし、1 ~ 2 KeV の加速電圧で Ar<sup>+</sup> イオンによる基板表面のスパッタクリーニングを行ない、表面から約 50 Å 程度の、炭素含有物などの吸着した層をエッチングするイオンビームスパッタ法がある。

この方法は、基板を加熱することなくエッチングできるという利点がある反面、基板表面がダメージ層となるので、スパッタ後に 800 °C 以上の熱処理を必要とするという難点がある。また Ar 原子が Si 基板内に入り込んでしまいダメージを形成するという問題も生じている(例えば、ジャーナル・オブ・アプライド・フィジクス -

- 4 -

#### (問題点を解決するための手段)

上記目的は、スパッタエッチングするイオン種として、Ar などの希ガス、またはこれと不活性ガスや水素などの混合物よりなる常温気体の、数 100 ~ 数 1000 個の分子からなるクラスタ(塊状原子集団)をイオン化したクラスティオンを生成させ、これを用いてエッチングすることにより、達成される。

Ar などの希ガスを数 100 ~ 数 1000 個の原子からなるクラスタとするために、高真空中にうけた気体(クラスタ源)収容器を - 220 ~ - 150 °C に冷却し、気体収容器中の希ガスの蒸気圧を 1 ~ 10 Torr に制御する。

気体収容器の一部にうけた小孔(ノズル)から高真空中に向けて希ガスを噴出させることにより、希ガスを断熱膨張させる。噴出した希ガスの分子間には、ファン・デル・ワールスの弱い分子間力が働き、数 100 ~ 数 1000 個の分子からな

るクラスタが形成される。

生成した希ガスのクラスタには、フィラメントから放出される熱電子を加速して衝突させ、電子衝撃によってクラスタをイオン化する。生成したクラスタイオンは、イオンの引き出し電極により、負の数千Vに加速されて基板に衝突し、基板表面をスパッタエッチングする。

#### (作用)

希ガスのクラスタイオンは数100～数1000個の分子から構成されているが、電荷量は正の単位電荷を有している。基板に対して数千Vの電場で加速した場合、一個のクラスタイオンは、数千eVの運動エネルギーを有している。

しかし、クラスタイオンが基板に射突すると、クラスタが崩壊するため、1分子当りのエネルギーは数eV～数10eVとなる。Ar<sup>+</sup>などの希ガスイオンで種々の物質の表面をスパッタする場合

- 7 -

空排気装置(真空ポンプ)に接続されている。

13は真空排気通路12を開閉する真空用バルブである。

23は直径1mm程度のノズル27を有する気体(すなわち、クラスタ源)収容部であり、クラスタ源24のノズル27から気体を断熱膨張させて真空槽11内に噴出させ、クラスタ41を発生させるためのものである。ここでクラスタ源24は常温で気体の不活性ガス分子である。

21は、上記の気体分子を収納する、通常は高圧の圧力容器、22はこの容器21から上記気体収容部23に供給されるクラスタ源24の供給量を制御し、上記気体収容部23の圧力等を調整するためのバルブである。

また、251は上記気体収容部23を冷却する冷媒252を流す冷媒容器である。261は、クラスタ源24の温度を制御するための温度調節用気体262を流入させる温度調節気体容器であり、

スパッタのしきい値は数10eVである。

すなわち、希ガスのクラスタイオンが基板に射突して希ガス分子イオンに崩壊されたとき、希ガス分子イオンは、基板あるいは基板表面の汚染物質をスパッタするのに最適なエネルギー値となっており、基板表面から数Åの深さの僅く表面のみをスパッタエッチングすることができる。これにより、通常のイオンエッチングのように、基板の内部にダメージを生ずることはなくなる。

#### (実施例)

以下本発明の一実施例を図により説明する。

第1図は、本発明の第1の実施例による、クラスタイオンビームを用いた基板表面処理装置を模式的に示す概略構成図である。

図において、11は $10^{-3} \sim 10^{-7}$ Torrの真空中に保持された真空槽、12は真空槽の内部を排気するための排気通路で、図示していない真

- 8 -

上記温度調節気体262の流量を、供給バルブ263と排気バルブ264との開度調整によって制御することにより、クラスタ源24の温度が制御される。

30はイオン化機構部であり、イオン化フィラメント31から出た熱電子をグリッド(加速)電極32でとり出し、引き出された熱電子のシャワー33を中性のクラスタ41に衝突させることにより、分子クラスタイオン42とするものである。

34は電子シャワーの電子衝撃によって生成した分子クラスタイオン42を加速する電極である。

53は基板51を加熱するヒータである。

次に動作について説明する。

本実施例においては、単結晶シリコン基板51の表面をエッチングする場合について説明する。

まず、真空槽11の中を真空排気ポンプにより $10^{-7}$ Torrの真空中に排気する。クラスタ源24としてクリプトン(Kr)を用い、これを気

体収容部 23 の中に導入し、気体収容部 23 の内部のクリプトンの圧力(蒸気圧)が 10 Torr になるように、流量調節バルブ 22 によって調節しながら供給し、該クリプトンガスすなわちクラスター 24 をノズル 27 から噴出させる。

噴出したクリプトンガス 24 は、上記気体収容部 23 と真空槽 11 との圧力差によって断熱膨張し、クリプトンクラスター 41 が形成される。クリプトンクラスターを発生させる場合、温度が低いほどクラスターのサイズを大きくできる。

クリプトンの蒸気圧は、86°K の温度において約 10 Torr である。冷媒 252 として液体窒素を用いた場合、その沸点が 77°K であるため、気体収容部 23 が十分な冷却効果を有する場合には、クリプトンガス 24 の蒸気圧が過度に低下するおそれがある。

このため、本実施例では、温度調節用気体 262 として室温のヘリウム(He)を供給し、その流量

-11-

タ 41 は加速されないが、上記気体収容部から噴出した際の運動エネルギーで上記のシリコン基板 51 に衝突し、上記クリプトンクラスターイオン 42 とともにシリコン基板表面のエッチングに寄与する。

なお、上記、シリコン基板表面をエッチングすることによって、クリプトンクラスターは、クリプトン分子に崩壊するが、これらの分解ガスは真空槽 11 外へ排気される。

なお、気体収容部 23、温度調節用気体容器 261 および冷媒容器 251 は、ステンレスで製作しているが、冷却効果を高める必要がある場合には、アルミニウム、銅、ニッケル等の金属で製作した方が望ましい場合もある。

クリプトンクラスターイオンでスパッタエッチングした表面の清浄度は、真空槽 11 の中でオージェ電子分光装置を組み込むことにより、基板表面を元素分析することができる。

-13-

を調節することによってクリプトンガス 24 の温度を制御し、これにより上記クリプトンクラスター 41 のサイズを制御している。

次に、上記クリプトンクラスター 41 にイオン化フィラメント 31 からの電子シャワー 33 を衝突させ、クリプトンクラスターイオン 42 を形成する。フィラメント 31 として 0.7 mmφ のタングステン線を用いた場合、フィラメントへの電流は 5~30 A である。またフィラメント 31 からの熱電子をクリプトンクラスターに向けて加速する電圧は数 100~2 KV である。

このようにして生成されたクリプトンクラスターイオン 42 を加速電極 34 により 1~10 KeV に加速し、シリコン基板 51 に射突させてその表面をエッチングする。

なお、この場合、ヒータ 53 によって基板 51 を加熱し、その温度を上昇させておいてもよい。

一方、イオン化されない中性クリプトンクラス

-12-

シリコン基板を玉水とフッ酸でくり返し洗浄し、最後に塩酸で加熱洗浄すると、通常は、その表面に数 10 Å の酸化膜が形成されている。しかし、本実施例のクリプトンクラスターイオンでスパッタエッチングした場合は、上記の酸化膜がスパッタされるので、清浄なシリコン表面が得られる。

なお上記の実施例では、クリプトン(Kr)を用いたが、その代りにアルゴン(Ar)やキセノン(Xe)、あるいはこれ等の希ガスと他の気体(例えば、不活性ガス、水素など)との混合ガスを用いてもよい。

アルゴンを用いる場合、上記の実施例のように、温度調節用気体(He) 262 を用いないで、気体収容部 23 に直接冷媒容器 251 を接した構造とし、冷媒としては、上記実施例と同じく液体窒素を用いることができる。これによっても、同様にシリコン基板表面をスパッタエッチングすることができる。

-14-

第2図は、実施例1と同じく、クリプトンガスを  
を用いてシリコン基板の表面をエッチングする、  
本発明の他の実施例装置である。

本実施例では、クリプトンのクラスタ41をイ  
オン化する手段として、フィラメント31から放  
出された熱電子を加速電極32により加速すると  
ともに、偏向磁石33により熱電子33の飛跡を  
クラスタービームに指向させて、クリプトンクラ  
スタ41をイオン化させている。

これにより、実施例1の場合と同様に、クリ  
プトンクラスタイオン42によってSi基板51の  
表面をエッチングすることができる。

#### (発明の効果)

本発明によれば、希ガスのクラスタイオンのエ  
ネルギーを適度に調整し、シリコンの基板表面の  
みをスパッタエッチングすることができる。

このため、基板の内部へのダメージが生ぜず、

-15-

媒容器、 261 … 風調用気体容器

代理人弁理士 平 本 道 人

基板がシリコンのような結晶の場合にも、エッチ  
ングした後の高温(700 ~ 900 °C)における  
アニールを必要としない。また従来のイオンエッ  
チングに比べて、エッチング時の真空圧力が $10^{-4}$   
~  $10^{-6}$  Torr と高真空であるため、エッチン  
グした後に、基板表面が再汚染されるのを防止す  
ることができる。

#### 4. 図面の簡単な説明

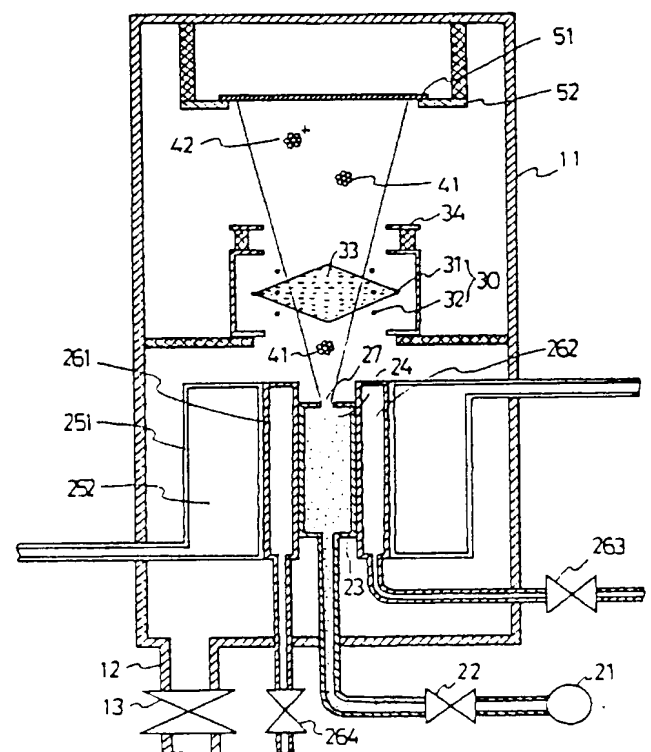
第1図は、本発明の一実施例の、希ガスのクラ  
スタイオンビーム法による基板のエッチング装置  
の縦断面図である。

第2図は、本発明の他の実施例の、希ガスのク  
ラスタイオンビーム法による基板のエッチング装  
置の縦断面図である。

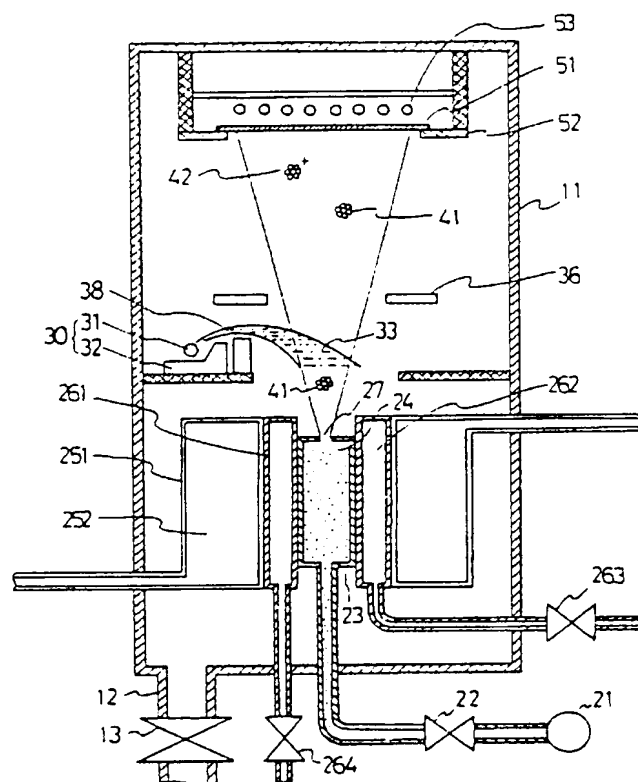
11 … 真空槽、 23 … 気体収容器、 30 …  
イオン化機構部、 41 … クラスター、 42 …  
クラスタイオン、 51 … 基板、 251 … 冷

-16-

第 1 図



第 2 図



## SPECIFICATION

### 1. Title of the Invention

SUBSTRATE SURFACE TREATMENT METHOD AND APPARATUS  
THEREFOR

### 2. Claims:

(1). A method for treating a substrate surface, characterized in generating a cluster ion by ionizing a cluster that is an agglomeration of lots of molecules; accelerating the ionized cluster ion and colliding it against a substrate surface; and thereby sputter etching the substrate surface.

(2). A method for treating a substrate surface as set forth in claim 1, wherein the cluster ion is characterized in having unit electric charge.

(3). A method for treating a substrate surface as set forth in claim 1 or claim 2, characterized in that generating the cluster comprises introducing a rare gas into a gas pressure control chamber that is disposed in a high vacuum region and has cooling means in the surroundings thereof; and ejecting the cooled rare gas from a gas ejection nozzle disposed in the gas pressure control chamber into a high vacuum region.

(4). Substrate surface treatment apparatus, characterized in comprising a vacuum tank; gas reservoir means for accommodating a gas to be a cluster source; means for cooling the gas reservoir means; a nozzle formed in the gas reservoir

means so as to generate a cluster of the gas by ejecting the gas into the vacuum tank; cluster ionizing means for generating a cluster ion by colliding a charged particle against the cluster; and accelerating means for accelerating and letting collide the cluster ion onto a surface of a substrate packed in the vacuum tank.

(5). Substrate surface treatment apparatus as set forth in claim 4, characterized in that the charged particle is an electron.

(6). Substrate surface treatment apparatus as set forth in claim 4 or claim 5, characterized in that the means for cooling the gas reservoir means comprises a temperature control gas container disposed in contact with the gas reservoir means; and a refrigerant container disposed so as to come into contact with the temperature control gas container and not so as to come into contact with the gas reservoir means.

### 3. Detailed Description of the Invention

#### (Industrial Field of Application)

The present invention relates to a surface treatment method of a substrate, in particular, a semiconductor substrate, more specifically, relates to a surface treatment method due to a cluster ion beam of a gas that is gaseous at normal temperature, which is suitable for cleaning and finely etching a surface of a semiconductor substrate such as a



silicon wafer, and relates to apparatus therefor.

(Prior Art)

So far, it is known that when Si is vacuum-deposited on a Si substrate in a high vacuum, it is important to prepare a clean surface before epitaxial growth. On a Si substrate surface that has undergone standard chemical treatment and cleaning, there are contamination materials such as natural oxide, carbon-containing substance and so on.

Accordingly, it is considered necessary to form a clean surface before the epitaxial growth, and there have been proposed several methods therefor.

Among these methods, there is an ion beam sputtering method in which an Ar gas of substantially  $1 \times 10^{-4}$  Torr is filled in an epitaxial growth chamber, sputter cleaning of the substrate surface due to  $\text{Ar}^+$  ion is performed at an accelerating voltage from 1 to 2 KeV, and thereby a layer that is within substantially 50 angstroms from a surface and has absorbed the carbon-containing substance or the like is etched.

While this method has an advantage in that without heating the substrate, the etching can be performed, since the substrate surface becomes a damaged surface, there is a disadvantage in that after the sputtering, it is necessary to heat-treat at a temperature of 800 degree centigrade or

higher. In addition, there is another problem in that an Ar atom enters inside the Si substrate and causes damage (for instance, Journal of Applied Physics, vol. 48, No. 3, March 1977, pp. 907 to 913).

Furthermore, in the ion beam sputtering method, the generated Ar ion has energy of several KeV, and therewith the  $\text{Ar}^+$  ion contributes in sputtering (etching) atoms on the substrate surface. However, since it has more energy than necessary to sputter the atom from the surface, and proceeds from the surface toward the inside while diffusing, there is a problem in that the irregularity in a crystal structure is caused.

(Problems that the Invention is to Solve)

The present invention intends to provide a substrate surface treatment method and apparatus in which without elevating a surface temperature of a Si substrate or the like, and without generating damage inside of the Si substrate, contaminations such as oxide, carbon-containing substances ( $\text{SiC}$ ) and the like on a surface of the Si substrate are removed, and thereby a clean surface is obtained.

(Means for Solving the Problems)

The above intention is accomplished by generating, as ion species for use in sputter etching, a cluster ion obtained

by ionizing a cluster (cluster of agglomerations of atoms) made of from several hundreds to several thousands molecules of a normal temperature gas made of a rare gas such as Ar or a mixture of Ar, an inert gas and hydrogen, and by performing etching therewith.

In order to make the rare gas such as Ar or the like the cluster made of from several hundreds to several thousands atoms, a gas (cluster source) reservoir arranged in a high vacuum is cooled to -220 to -150 degree centigrade and thereby a vapor pressure of the rare gas in the gas reservoir is controlled in the range of 1 to 10 Torr.

The rare gas is ejected from a small opening (nozzle) partially disposed in the gas reservoir into a high vacuum, and thereby the rare gas is adiabatically expanded. Between the ejected rare gas molecules, a weak intermolecular force, van der Waals force, works, thereby a cluster made of from several hundreds to several thousands molecules is formed.

Thermal electrons that are emitted from a filament are accelerated and allowed to collide with the generated cluster of the rare gas, and thereby the cluster is ionized. The generated cluster ion, after being accelerated to minus several kilo volts owing to an ion-extracting electrode, collides onto the substrate, and thereby the substrate surface is sputter etched.

(Operation)

The cluster ion of the rare gas, though made of from several hundreds to several thousands molecules, has a positive unit electric charge as an amount of electric charge. When accelerated to several kilo volts with respect to the substrate, one cluster ion has kinetic energy of several kilo electron volts.

However, when the cluster ion collides against the substrate, since the cluster is broken up, energy a molecule becomes from several to several tens electron volts. When the rare gas ion such as  $\text{Ar}^+$  or the like is allowed to sputter surfaces of various substances, a threshold value of the sputtering is several tens electron volts.

That is, when the cluster ion of the rare gas collides against the substrate and is broken up into rare gas molecule ions, the rare gas molecule ions are given an energy value adequate for sputtering the substrate or the contaminants on the substrate surface, and can sputter etch only a very surface up to a depth of several angstroms from the substrate surface. Accordingly, contrary to the ordinary ion etching, the present sputter etching does not cause damage inside of the substrate.

(Embodiments)

In the following, one embodiment of the present invention will be explained with reference to the drawings.

Fig. 1 is a schematic block diagram schematically showing substrate surface treatment apparatus that makes use of a cluster ion beam according to a first embodiment of the present invention.

In the figure, reference numeral 11 denotes a vacuum tank maintained at a vacuum of  $10^{-5}$  to  $10^{-7}$  Torr, and reference numeral 12 denotes an evacuating passage for evacuating the inside of the vacuum tank, and the evacuating passage 12 is connected to a not shown evacuating device (vacuum pump). Reference numeral 13 denotes a vacuum valve for opening the vacuum evacuating passage 12.

Reference numeral 23 denotes a gas (that is, cluster source) reservoir having a nozzle 27 whose diameter is substantially 1 mm. The gas is adiabatically expanded from the nozzle 27 of the cluster source 24 and ejected into the vacuum tank 11, and thereby a cluster 41 is generated. The cluster source 24 is made of inert gas molecules that are gaseous at normal temperature.

Reference numeral 21 denotes a pressure vessel that reserves the gas molecules and is normally under a high pressure, and reference numeral 22 denotes a valve that controls a feed amount of the cluster source 24 that is fed from the pressure vessel 21 to the gas reservoir 23, and thereby regulates a pressure or the like of the gas reservoir 23.

In addition, reference numeral 251 denotes a coolant reservoir for flowing a coolant 252 that cools the gas reservoir 23. Reference numeral 261 denotes a temperature control gas reservoir that lets a temperature control gas 262 flow-in to control a temperature of the cluster source 24, and by controlling a flow rate of the temperature control gas 262 by controlling openings of a feed valve 263 and an evacuating valve 264, a temperature of the cluster source 24 is controlled.

Reference numeral 30 denotes an ionizing unit in which the thermal electrons emitted from an ionizing filament 31 are extracted by a grid (accelerating) electrode 32, a shower 33 of the extracted thermal electrons is let collide against a neutral cluster 41, thereby a molecular cluster ion 42 is formed. Reference numeral 34 denotes an electrode for accelerating the molecular cluster ion 42 generated owing to an electron impact of the electron shower. Reference numeral 53 denotes a heater for heating a substrate 51.

Next, operations will be explained.

In the present embodiment, a case where a surface of a single crystal silicon substrate 51 is etched will be explained.

First, the vacuum tank 11 is evacuated by use of a vacuum pump to a vacuum of  $10^{-7}$  Torr. Krypton (Kr) is used as the cluster source 24, introduced into the gas reservoir 23, fed

therein while controlling the flow rate control valve 22 so that a krypton pressure (vapor pressure) inside of the gas reservoir 23 may be 10 Torr, and the krypton gas, that is, the cluster source 24, is ejected from the nozzle 27.

The ejected krypton gas 24 is adiabatically expanded owing to the pressure difference between the gas reservoir 23 and the vacuum tank 11, thereby a krypton cluster 41 is generated. When the krypton cluster is generated, the lower the temperature is made, the larger the cluster size can be made.

The vapor pressure of krypton is substantially 10 Torr at a temperature of 86 degree Kelvin. When liquid nitrogen is used as the coolant 252, because its boiling temperature is 77 degree Kelvin, in the case of the gas reservoir 23 having a sufficient cooling effect, the vapor pressure of krypton gas 24 may be excessively lowered.

Accordingly, in the present embodiment, as a temperature control gas 262, room temperature helium (He) is fed, and by controlling its flow rate, a temperature of the krypton gas 24 is controlled, and thereby the size of the krypton cluster 41 is controlled.

Next, the electron shower 33 from the ionizing filament 31 is let collide with the krypton cluster 41, and thereby the krypton cluster ion 42 is generated. When a tungsten wire of 0.7 mmφ is used as the filament 31, an electric current to

the filament 31 is 5 to 30 A. Furthermore, a voltage for accelerating the thermal electrons from the filament 31 toward the krypton cluster is several hundreds to 2 KV.

Thus generated krypton cluster ion 42 is accelerated to from 1 to 10 KeV by means of the accelerating electrode 34, let collide against the silicon substrate 51, and thereby the surface thereof is etched.

In this case, the substrate 51 may be heated by the heater 53, and thereby the temperature thereof may be elevated.

On the other hand, the neutral krypton clusters 41 that have not been ionized are not accelerated, but, with the kinetic energy obtained when ejected from the gas reservoir, collide with the silicon substrate 51, and thereby, in combination with the krypton cluster ion 42, contribute in etching the silicon substrate surface.

By etching the silicon substrate surface, the krypton cluster is broken up into krypton molecules, and the decomposed gas is evacuated outside of the vacuum tank 11.

Although the gas reservoir 23, temperature control gas reservoir 261 and coolant reservoir 251 are made of stainless steel, when it is necessary to improve a cooling effect, there may be cases desirable to make of metals such as aluminum, copper, nickel and so on.

Cleanliness of the surface that is sputter etched with the krypton cluster ion can be evaluated by elemental analysis



of the substrate surface by incorporating an Auger electron spectroscopic unit in the vacuum tank 11.

When a silicon substrate is repeatedly cleansed with aqua regia and hydrofluoric acid and finally cleansed with hydrochloric acid under heating, usually there is formed on the silicon substrate surface an oxide film of several tens angstrom. However, in the case of the sputter etching being applied by the cluster ion of the present embodiment, since the oxide film is sputtered, a clean silicon surface can be obtained.

Although krypton (Kr) is used in the above embodiment, in place thereof, argon (Ar), xenon (Xe), or a mixture of these rare gases with other gases (for instance, inert gas, hydrogen or the like) may be used.

When argon is used, different from the above embodiment, without using the temperature control gas (He) 262, by configuring so that the coolant reservoir 251 may be in direct contact with the gas reservoir 23, as the coolant, similarly to the above embodiment, liquid nitrogen can be used. Also according to this, similarly, the silicon substrate surface may be sputter etched.

Fig. 2 shows apparatus according to another embodiment of the present invention in which, similarly to Embodiment 1, with krypton gas, a surface of a silicon substrate is etched.

In the present embodiment, as the means for ionizing the krypton cluster 41, thermal electrons 33 emitted from the filament 31 are accelerated by means of the accelerating electrode 32 as well as directed their trajectory toward the cluster beam by means of a deflection magnet 38, and thereby the krypton cluster 41 is ionized.

Thereby, similarly to the case of embodiment 1, with the krypton cluster ion 42, the surface of the silicon substrate 51 can be etched.

#### (Advantage of the Invention)

According to the present invention, by appropriately controlling energy of the cluster ion of a rare gas, only the surface of the silicon substrate can be sputter etched.

Accordingly, without generating the damage inside of the substrate, even when the substrate is a crystal like silicon, after the etching, annealing at a high temperature (700 to 900 degree centigrade) is not necessary. In addition, in comparison with the existing ion etching, since a vacuum pressure at the etching is such low as  $10^{-5}$  to  $10^{-6}$  Torr, after the etching, the substrate surface can be suppressed from being re-contaminated.

#### 4. Brief Description of the Drawings

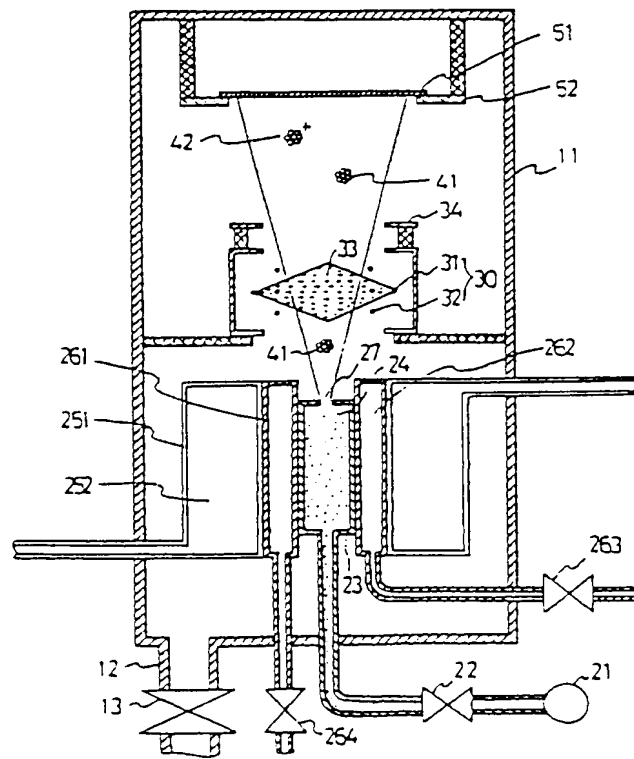
Fig. 1 is a vertical sectional view of etching apparatus

of a substrate according to a cluster ion beam method of a rare gas according to one embodiment of the present invention.

Fig. 2 is a vertical sectional view of etching apparatus of a substrate according to a cluster ion beam method of a rare gas according to another embodiment of the present invention.

11 --- vacuum tank  
23 --- gas reservoir  
30 --- ionizing unit  
41 --- cluster  
42 --- cluster ion  
51 --- substrate  
251 --- coolant reservoir  
261 --- temperature control gas reservoir

[Fig. 1]



[Fig. 2]

